

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. März 2005 (31.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/028534 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/42**,
18/48, 18/73, 18/40, C08F 283/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/009180

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. August 2004 (16.08.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 40 392.2 2. September 2003 (02.09.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **MNEMOSCIENCE GMBH** [DE/DE]; Carlstrasse
50, 52531 Uebach-Palenberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LENDLEIN, Andreas**
[DE/DE]; Sundgauerstrasse 142, 14167 Berlin (DE).
ALTEHELD, Armin [DE/DE]; Kirchheider Strasse 148,
32657 Lemgo (DE).

(74) Anwalt: **HAMMER, Jens**; Grünecker, Kinkeldey, Stock-
mair & Schwanhäusser, Maximilianstrasse 58, 80538
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AMORPHOUS POLYESTER URETHANE NETWORKS HAVING SHAPE MEMORY PROPERTIES

(54) Bezeichnung: AMORPHE POLYESTERURETHAN-NETZWERKE MIT FORM-GEDÄCHTNIS-EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to a novel system of amorphous polymer networks comprising one or several segments with shape memory properties in order to avoid structural heterogeneities in the networks. Said networks are preferably composed of biodegradable and biocompatible components and can be used in the medical domain. The systemic character of the materials allows the thermal and mechanical properties as well as the decomposition behavior to be adjusted in a specific manner. The invention particularly makes it possible to produce polyphase amorphous networks.

(57) Zusammenfassung: Um strukturelle Inhomogenitäten in den Netzwerken zu umgehen, wird in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung ein neues System amorpher Polymernetzwerke aus ein oder mehreren Segmenten mit Formgedächtniseigenschaften zur Verfügung gestellt. Die Netzwerke setzen sich bevorzugt aus bioabbaubaren und biokompatiblen Komponenten zusammen und eröffnen die Möglichkeit für den Einsatz im medizinischen Bereich. Der Systemcharakter der Materialien erlaubt eine gezielte Einstellung der thermischen und mechanischen Eigenschaften sowie des Abbauverhaltens. Die vorliegende Erfindung erlaubt insbesondere die Herstellung mehrphasiger amorpher Netzwerke.

WO 2005/028534 A1

Amorphe Polyesterurethan-Netzwerke mit Form-Gedächtnis-Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzte, vorzugsweise biodegradierbare Polyesterurethane mit Formgedächtniseigenschaften.

Stand der Technik

Biodegradierbare, kovalente Polymernetzwerken mit Formgedächtniseigenschaften werden zumeist durch freie radikalische Polymerisation von z.B. Makrodimethacrylaten erhalten. Dieses Herstellungsverfahren umfasst insgesamt drei Schritte: Synthese von Makrodiolen, Methacrylierung der Endgruppen, radikalische Vernetzung.

Der radikalische Reaktionsmechanismus unterliegt einem Zufallsprozeß, bei dem die mikroskopische Struktur der Vernetzungsstellen nur in geringem Maße gesteuert werden kann, so dass strukturelle Inhomogenitäten in den Netzwerken auftreten können. Weiterhin ist bei einer derartigen Kettenreaktion die Steuerung bzw. Kontrolle der Reaktion schwierig, so dass selbst bei sehr einheitlichen Ausgangsmaterialien im Netzwerk selber stark unterschiedliche Bereiche vorliegen können, z.B. Bereiche mit einer hohen Vernetzungsdichte und Bereiche mit einer geringeren Vernetzungsdichte. Dies beeinträchtigt jedoch in einigen Anwendungsbereichen den Einsatz derartiger Materialien. Gleichzeitig können solche Inhomogenitäten auch zu einer Variabilität der physikalischen Eigenschaften führen.

Aufgabe der Erfindung

Daher ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein neues Material und ein dazugehöriges Herstellungsverfahren abzugeben, mit denen die Nachteile des Standes der Technik überwunden werden können.

Kurze Beschreibung der Erfindung

Die oben geschilderte Aufgabe wurde durch das Polyurethannetzwerk nach Anspruch 1 gelöst, sowie durch das Verfahren, definiert in Anspruch 10. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Um strukturelle Inhomogenitäten in den Netzwerken zu umgehen, wird in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung ein neues System amorpher Polymernetzwerke aus ein oder mehreren Segmenten mit Formgedächtniseigenschaften zur Verfügung gestellt. Die Netzwerke setzen sich bevorzugt aus bioabbaubaren und biokompatiblen Komponenten zusammen und eröffnen die Möglichkeit für den Einsatz im medizinischen Bereich. Der Systemcharakter der Materialien erlaubt eine gezielte Einstellung der thermischen und mechanischen Eigenschaften sowie des Abbauverhaltens. Die vorliegende Erfindung erlaubt insbesondere die Herstellung mehrphasiger amorpher Netzwerke.

Im Gegensatz zu den bereits entwickelten biodegradierbaren, kovalenten Polymernetzwerken mit Formgedächtniseigenschaften, die durch freie radikalische Polymerisation von z.B. Makrodimeacrylaten erhalten werden, wird in der vorliegenden Erfindung ein anderes Herstellungsverfahren angewendet, nämlich die Polyaddition. Insgesamt sind dabei nur zwei Syntheseschritte notwendig: Synthese von Makrotriolen bzw. -tetrolen und Polyaddition.

Die erfindungsgemäßen Netzwerke basieren auf sternförmigen Präpolymeren mit Hydroxy-Endgruppen, die durch bekannte Verfahren hergestellt werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht die Herstellung von strukturell einheitlichen Netzwerken (insbesondere auch in größerem Maßstab). Durch die Herstellung ausgehend von multifunktionellen Präpolymeren kann eine sehr große Einheitlichkeit der Netzwerke gesichert werden, da durch die Anzahl der möglichen Kopplungsstellen und die Kettenlänge der Präpolymere die wesentlichen Parameter des Netzwerkes schon durch die vergleichsweise niedermolekularen Ausgangsverbindungen festgelegt werden können, was die Kontrolle vereinfacht. Gleichzeitig sind die Vernetzungsstellen selbst auch schon vorgeformt, was die Kontrolle weiter erleichtert.

Die erfindungsgemäßen Netzwerke umfassen multifunktionelle Bausteine (abgeleitet von den oben genannten Präpolymeren), bevorzugt tri- und/oder tetrafunktionelle Bausteine, die vor der Herstellung des Netzwerks bevorzugt an den reaktiven Enden jeweils eine Hydroxyfunktionalität aufweisen, oder eine äquivalente Gruppierung. Die Netzwerkherstellung erfolgt dann durch Umsetzung mit einem geeigneten Diisocyanat

oder einer anderen geeigneten Verbindung, bevorzugt bei einem leichten Überschuss an Diisocyanat.

Die multifunktionellen Bausteine (Präpolymere) umfassen eine Zentraleinheit, die den späteren Vernetzungsstellen im Netzwerk entspricht. Diese Zentraleinheit ist bevorzugt abgeleitet von geeigneten niedermolekularen multifunktionellen Verbindungen, bevorzugt mit drei oder mehr Hydroxygruppen, insbesondere drei bis fünf und weiter bevorzugt drei oder vier Hydroxygruppen. Geeignete Beispiele sind Pentaerythritol und 1,1,1-tris(Hydroxymethyl)ethan. An diese Zentraleinheit sind eine entsprechende Anzahl an Präpolymerketten gebunden (entsprechend z.B. der Anzahl an Hydroxygruppen), wobei diese Ketten bevorzugt durch Esterbindungen verbundene Monomereinheiten umfassen und/oder durch Etherbindungen verbundene Monomereinheiten. Bevorzugte Beispiele sind Ketten auf Basis von Milchsäure, Caprolacton, Dioxanon, Glycolsäure und/oder Ethylen- oder Propylenglycol.

Bevorzugt sind hierbei insbesondere Ketten aus Milchsäure (D oder L oder DL), optional in Kombination mit einem der weiteren oben genannten Säurebausteine (als Blockcopolymere oder als statistische Copolymere, wobei statistische Copolymere bevorzugt sind). Alternativ umfassen die Ketten Segmente aus den Säurebausteinen (in den oben genannten möglichen Kombinationen), zusammen mit Segmenten aus den Etherbausteinen, wobei hier eine Kombination mit einem Polypropylenglycolsegment besonders bevorzugt ist. Bevorzugt weisen solche Bausteine in jeder Kette zwei Segmente auf, ein Polyestersegment und ein Polyethersegment (insbesondere Polypropylenglycol), wobei es bevorzugt ist, wenn das Polyethersegment an der Zentraleinheit vorgesehen ist, daran anhängend das Polyestersegment, so dass die Kettenenden durch das Polyestersegment geformt werden.

Die Präpolymere weisen üblicherweise ein Zahlenmittel des Molgewichts (bestimmt durch GPS) von 1000 bis 20000 g/mol auf, bevorzugt 2500 bis 15000 g/mol, insbesondere 5000 bis 12000 g/mol und weiter bevorzugt 8000 bis 11000 g/mol. Bei den Präpolymeren mit Segmenten aus Polyethereinheiten weisen die Segmente aus Polyethereinheiten bevorzugt ein Zahlenmittel des Molgewichts von 1000 bis 6000 auf und die daran gekoppelten Polyestersegmente ein Zahlenmittel des Molgewichts von 1000 bis 12000 g/mol, so dass diese Präpolymere insgesamt wieder ein Zahlenmittel des Molgewichts aufweisen, wie oben beschrieben.

Da derartige Präpolymere durch gut steuerbare Verfahren hergestellt werden können, weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Präpolymere bevorzugt eine relative große Einheitlichkeit (PD) auf, bevorzugt im Bereich von 1 bis 2, insbesondere 1 bis 1,5. Eine derartig gute Einheitlichkeit verleiht auch den erfindungsgemäßen Netzwerken eine gute Einheitlichkeit.

Es ist insbesondere bevorzugt, wenn die Präpolymere Milchsäureeinheiten aufweisen (Lactateinheiten). Sind noch weitere Säurebausteine vorhanden, so machen die Lactateinheiten bevorzugt den Großteil der Säureeinheiten im Polyestersegment aus. Für die anderen obengenannten Säurebausteine sind bevorzugte Anteile, neben Lactateinheiten wie folgt:

Glycolat: 0 bis 55 Massen-%, bevorzugt 10 bis 30 Massen-%

Caprolacton oder Dioxanon: 0 bis 45 Massen-%, bevorzugt 10 bis 25 Massen-%, insbesondere etwa 15 Massen-%

Die jeweiligen Anteile lassen sich einfach durch die Kontrolle der Menge an Monomer bei der Herstellung der Präpolymere einstellen.

Die wie oben beschrieben aufgebauten Präpolymere werden durch eine Polyadditionsreaktion zu den erfindungsgemäßen Netzwerken umgesetzt. Dabei ergibt die Umsetzung mit den Diisocyanaten eine Kettenverknüpfung an den Hydroxygruppen an den Enden der multifunktionellen Präpolymere, so dass die Ketten dann durch Diurethaneinheiten verbunden sind. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der einzelnen Segmente ergibt sich so ein Netzwerk, dass insbesondere im physiologischen Bereich bioabbaubar sein kann. Die Auswahl der Komponenten für die Präpolymere erlaubt weiterhin insbesondere auch die Herstellung von amorphen Netzwerken. Insbesondere der Einsatz von Milchsäure (bevorzugt DL-Form) und der Einsatz von ataktischem Polypropylenglycol erlaubt die Herstellung von vollständig amorphen Netzwerken.

Dabei kann durch den Anteil der einzelnen Monomere das Abbauverhalten gesteuert werden. Glycolateinheiten, Caprolactoneinheiten und Dioxanoneinheiten verzögern im Allgemeinen die Abbaureaktion.

Durch die Kettenlänge und den jeweiligen Anteil an Monomer kann darüber hinaus auch das mechanische Eigenschaftsprofil des Netzwerks gesteuert werden. Geringe Molmassen der Präpolymere führen üblicherweise zu Netzwerken mit hohen Vernetzungsdichten, die allerdings ggf. geringe mechanische Festigkeiten aufweisen. Dafür ist bei solchen Netzwerken die Quellfähigkeit beschränkt.

Der Einbau von Glycolateinheiten, Caprolactoneinheiten und/oder Dioxanoneinheiten erlaubt weiterhin eine Kontrolle der Übergangstemperatur und damit der Schalttemperatur für den Form-Gedächtnis-Effekt (der Form-Gedächtnis-Effekt ist im Stand der Technik bereits ausführlich beschrieben, in diesem Zusammenhang wird daher lediglich auf die bereits existierende Literatur, z.B. die weiteren Patentanmeldungen der Firma Mnemoscience verwiesen). Dadurch kann gezielt eine für eine Anwendung gewünschte Schalttemperatur eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Präpolymere erlauben darüber hinaus auch die Herstellung von phasensegregierten Netzwerken, was für einige Anwendungsbereiche von Vorteil ist. Zur Herstellung solcher phasensegregierter Netzwerke bieten sich die folgenden Strategien an.

1. Erfindungsgemäße Präpolymere nur mit Polyestersegmenten werden in der Gegenwart von Polyethermakromonomeren mit ungesättigten Endgruppen mit Diisocyanat umgesetzt. Diese Polyethermakromonomere werden anschließend photochemisch vernetzt, was ein IPN ergibt.
2. Erfindungsgemäße Präpolymere, die sowohl Polyestersegmente als auch Polyethersegmente aufweisen werden mit Diisocyanat umgesetzt. Es ergibt sich ein Netzwerk, mit segregierten Phasen.
3. Erfindungsgemäße Präpolymere nur mit Polyestersegmenten werden mit Präpolymeren nur mit Polyethersegmenten mit Diisocyanat umgesetzt. Es ergibt sich ein Netzwerk, mit segregierten Phasen, wobei im Unterschied zu 2. Polyestersegmente und Polyethersegmente nicht in einem Präpolymer vorliegen sondern in getrennten Präpolymeren, verbunden durch Diurethaneinheiten.
4. Erfindungsgemäße Präpolymere nur mit Polyestersegmenten werden mit Diisocyanat umgesetzt. Das entstandene Netzwerk wird in der Gegenwart von Acrylatmonomeren gequollen und die dadurch eingelagerten Acrylatmonomere werden anschließend photochemisch zu einem Netzwerk vernetzt, was ein IPN ergibt.

Bevorzugte Molgewichte für die Makromonomere (1.) entsprechen den oben angegebenen Werten für das Polyethersegment im Präpolymer. Bevorzugt ist auch hier ein Polypropylenglycolsegment.

Bevorzugte Acrylatmonomere für Option 4. sind Ethylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat und Hydroxyethylacrylat sowie die entsprechenden Methacrylate. Der Gesamtmassenanteil in den entstehenden IPN für diese Monomere beträgt bevorzugt 1 bis 35 Massen-%, stärker bevorzugt 8 bis 25 Massen-%. Hydroxyethylacrylat erlaubt insbesondere eine Einstellung der Hydrophilie des IPN.

Bevorzugte erfindungsgemäße Netzwerke sind wie folgt:

Typ I: Polymernetzwerke aus Triolen oder Tetrolen und Diisocyanat,

Typ II: Polymernetzwerke aus Triolen und Tetrolen und Diisocyanat,

Typ III: Polymernetzwerke aus Triolen oder Tetrolen mit Diisocyanat und einem interpenetrierendem Netzwerk aus einem Makrodimeacrylat

Typ IV: Sequentielle Interpenetrierende Polymernetzwerke aus einem Netzwerk aus Triolen oder Tetrolen mit Diisocyanat und anschließend polymerisierten niedermolekularen Acrylaten.

Die erfindungsgemäßen Netzwerke lassen sich auf allen Gebieten, wo biokompatible bzw. abbaubare Materialien zum Einsatz kommen können, einsetzen, z.B. im medizinischen Bereich.

Die erfindungsgemäßen Netzwerke können weitere Bestandteile aufweisen, wie Füllstoffe, biologisch aktive Stoffe, Farbstoffe, Diagnostika usw. Der Einsatz solchen zusätzlicher Bestandteile hängt vom jeweiligen Einsatzzweck ab.

Kurze Beschreibung der Figuren

Figur A zeigt die Glasstemperatur der Polyurethan-Netzwerke (Typ I) mit Oligo[(*rac*-lactat)-co-glykolat] Segmenten unterschiedlicher Segmentlängen.

Figur B veranschaulicht das Rückstellverhalten (Formgedächtnis Effekt) eines zuvor gedehnten Netzwerks (Typ I) mit Oligo[(*rac*-lactat)-co-glykolat] Segmenten im Aufheizprozeß.

Figur C zeigt die Glasstemperatur der Polyurethan-Netzwerke (Typ I) mit Oligo(lactat-co-hydroxycaproat) bzw. Oligo(lactat-hydroxyethoxyacetat) Segmenten mit variablem Lactat-Gehalt

Figur D veranschaulicht das Rückstellverhalten (Formgedächtnis Effekt) einiger Polyurethan Netzwerke (Typ I) aus Figur C im Aufheizprozeß.

Figur E stellt die thermischen Eigenschaften der Multiphasen-Polymernetzwerke (Typ I) mit Oligo(propylenglycol) und Oligo(lactat-co-glykolat)-segmenten dar.

Figur F ist eine schematische Darstellung der Fixierung eines Prä-IPNs durch die Nachfolgende Vernetzung der zusätzlichen Komponente dar (Typ III).

Figur G zeigt die Quellbarkeit eines IPNs (Typ IV) in Wasser mit variablem Anteil an 2-(Hydroxyethyl)acrylat

Herstellung der Netzwerke

Die erfindungsgemäßen Netzwerke können einfach durch Umsetzung der Präpolymere mit Diisocyanat in Lösung, z.B. in Dichloromethan, und anschließenden Trocknung erhalten werden (Typ I und II). Bei der Herstellung der IPN mit einem zweiten Netzwerk aus Acrylatmonomeren wird das erfindungsgemäße Netzwerk nach der Herstellung im Monomeren gequollen, worauf sich die Vernetzung der Monomere anschließt (Typ IV). Bei den IPN mit einem zweiten Netzwerk aus Polypropylenglycolmakromonomeren wird das erfindungsgemäße Netzwerk in der Gegenwart der Makromonomere hergestellt (in Lösung, wie oben beschrieben), die dann anschließend vernetzt werden (Typ III). Prinzipiell möglich ist auch eine Massenpolymerisation, d.h. Vernetzungsreaktionen ohne Einsatz eines Lösungsmittels. Diese Option ist insbesondere wertvoll im Hinblick auf eine

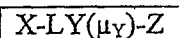
Verarbeitung der erfindungsgemäßen Materialien im Spritzguss, da dabei die thermoplastische Ausgangsmaterialien geformt werden, worauf sich die Vernetzung in der gewünschten Form anschließt.

Beispiele

Die folgenden Beispiel illustrieren die vorliegende Erfindung

Kurzbezeichnungen der Oligomere und der Polymernetzwerke

Cooligomere des *rac*-Dilactids



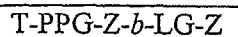
X	Initiator der ringöffnenden Polymerisation
E	Ethylenglykol
P	Pentaerythrit
T	1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan
L	<i>rac</i> -Lactat
Y	Comonomereinheiten
C	ϵ -Hydroxycaproat
D	β -Hydroxyethoxyacetat
G	Glykolat
μ_Y	Massenanteil des Comonomers Y nach $^1\text{H-NMR}$ bezogen auf die Gesamtmasse der Repetiereinheiten ohne Initiatorsegment in Mass.-%
Z	Gemäß der Einwaage der Reaktanden erwartetes Zahlenmittel der Molmasse der Oligomere in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ gerundet auf $1000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Oligo(propylenglykol)



F	Endgruppen
D	Diol
M	Dimethacrylat
T	Triol
PPG	Oligo(propylenglykol)
Z	Zahlenmittel der Molmasse der hydroxyfunktionellen Oligomere nach Herstellerangaben in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; Ausnahme M-PPG-560: hier ist Z das Zahlenmittel der Molmasse des Makrodimethacrylats nach Herstellerangaben in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

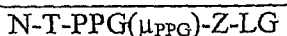
Stern-*{oligo(propylenglykol)-block-oligo[(*rac*-lactat)-co-glykolat]}*triole



- T-PPG Durch Initiierung mit Glycerin dargestelltes, kommerziell erworbenes
Oligo(propylenglykol)triol
- Z Zahlenmittel der Molmasse des eingesetzten Oligo(propylenglykol)triols nach
Herstellerangaben in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- b Blocksequenzstruktur
- LG Oligo[(*rac*-lactat)-*co*-glykolat]segment mit 15 Mass.-% Glykolat gemäß Einwaage
- Z Gemäß der Einwaage der Reaktanden erwartetes Zahlenmittel der Molmasse des
Stern-{oligo(propylenglykol)-*block*-oligo[(*rac*-lactat)-*co*-glykolat]}triols in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Netzwerke (außer interpenetrierende Polymernetzwerke)

Es gelten die Bezeichnungen der eingesetzten Präpolymere mit dem Präfix N.
Eine Ausnahme bilden die Netzwerke, die durch Polyaddition von Mischungen aus
Oligo(propylenglykol)triolen, Oligo[(*rac*-lactat)-*co*-glykolat]tetrolen und TMDI dargestellt
werden. Hier gelten die folgenden Kurzbezeichnungen:

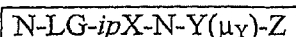


N Netzwerk

- T-PPG Durch Initiierung mit Glycerin dargestelltes, kommerziell erworbenes
Oligo(propylenglykol)triol
- μ_{PPG} Eingesetzter Massenanteil des Oligo(propylenglykol)triols bezogen auf die
Gesamtmasse der Präpolymere in Mass.-%
- Z Zahlenmittel der Molmasse des Oligo(propylenglykol)triols nach Herstellerangaben
in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- LG Oligo[(*rac*-lactat)-*co*-glykolat]tetrol P-LG(17)-10000

Weitere Ausnahme bilden die Netzwerke N-EA, N-BA und N-HEA. Hierbei handelt es sich
um Netzwerke, die durch photochemisch initiierte Polymerisation von Ethylacrylat,
Butylacrylat oder (2-Hydroxyethyl)acrylat erhalten werden. Den Acrylaten wird ein Volumen
von 0,5 Vol.-% des Oligo(propylenglykol)dimethacrylats M-PPG-560 und der Photoinitiator
2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (10 mg/mL) zugegeben.

Interpenetrierende Polymernetzwerke



- N-LG Netzwerk aus N-P-LG(17)-10000 und TMDI
- ip* Interpenetrierendes Polymernetzwerk
- X Anzahl der Schritte, in denen Quellung und Bestrahlung erfolgen (optional);
bei X = 1 nicht explizit genannt
- N-Y Netzwerk aus Oligo(propylenglykol)dimethacrylat und der Komponente Y:
- EA Ethylacrylat
- BA Butylacrylat
- HEA (2-Hydroxyethyl)acrylat
- M-PPG Oligo(propylenglykol)dimethacrylat

- μ_Y Anteil der Komponente Y in Mass.-%; bei *in situ* sequenziellen IPNs gemäß der Einwaage an Oligo(propylenglykol)dimethacrylat
- Z Molmasse des bei der Synthese des Makrodimethacrylats eingesetzten Oligo(propylenglykol)diols; bei Verwendung von M-PPG-560 nicht explizit genannt

Bei interpenetrierenden Systemen, deren Komponente Y unvernetzt vorliegt (Prä-IPNs), entfällt der Zusatz N vor dieser Komponente.

Präpolymere (Makrotrirole und Makrotetrole)

Die Darstellung sternförmiger Präpolymere wie Oligo[(*rac*-lactat)-*co*-glykolat]triol oder -tetrol erfolgt durch die ringöffnende Copolymerisation von *rac*-Dilactid und Diglykolid in der Schmelze der Monomere mit hydroxyfunktionellen Initiatoren unter Zusatz des Katalysators Dibutylzinn(IV)oxid (DBTO). Dieser Syntheseweg hat sich in der Literatur zur Herstellung von linearen und verzweigten Oligomeren mit definierter Molmasse und Endgruppenfunktionalität als geeignet erwiesen (D. K Han, J. A. Hubbell, *Macromolecules* **29**, 5233 (1996); D. K. Han, J. A. Hubbell, *Macromolecules* **30**, 6077 (1997); R. F. Storey, J. S. Wiggins, A. D. Puckett, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **32**, 2345 (1994); S. H. Kim, Y.-K. Han, Y. H. Kim, S. I. Hong, *Makromol. Chem.* **193**, 1623 (1992)). Als Initiatoren der ringöffnenden Polymerisation werden Ethylenglykol, 1,1,1-Tris(hydroxy-methyl)ethan bzw. Pentaerythrit eingesetzt.

Analog werden Oligo(lactat-*co*-hydroxycaproat)tetrole und Oligo(lactat-hydroxyethoxyacetat)tetrole sowie [Oligo(propylenglykol)-block-oligo(*rac*-lactat)-*co*-glykolat]trirole hergestellt.

Tab. 1 : Zusammensetzung und Molgewicht der Präpolymere Oligo[(*rac*-lactat)-*co*-glykolat]e.

χ_G Molarer Anteil an Glycolateinheiten, μ_G Massenanteil an Glycolateinheiten, zahlenmittlere Molmasse M_n und Polydispersität PD der nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ($^1\text{H-NMR}$), Dampfdruckosmometrie (VPO) und Gelpermeationschromatographie (GPC). Der eingesetzte Massenanteil an Glykolat im Reaktionsansatz ist μ_{G_R} und M_{calc} das aufgrund der Einwaage der Reaktanden erwartete Zahlenmittel der Molmasse.

Oligomer ^{a)}	μ_{G_R}	$\chi_G^{b)}$	$\mu_G^{b)}$	M_{calc}	$M_n^{b)}$ (¹ H-NMR)	M_n (VPO)	M_n (GPC)	PD (GPC)
	Mass.-%	mol.-%	Mass.-%	g·mol ⁻¹	g·mol ⁻¹	g·mol ⁻¹	g·mol ⁻¹	
E-LG(15)-1000	15	18	15	1100	1100	n. b.	1200	1,56
E-LG(17)-2000	15	20	17	2100	2000	1800	2300	1,63
E-LG(15)-5000	15	18	15	5100	5000	n. b. ^{c)}	5600	1,44
E-LG(17)-7000	15	20	17	7100	6200	4200	5400	1,67
E-LG(16)-9000	15	19	16	9100	9500	5600	7900	1,60
E-LG(15)-12000	15	18	15	12000	12500	4400	6200	1,75
T-LG(17)-1000	15	20	17	1100	980	n. b. ^{c)}	970	1,49
T-LG(15)-2000	15	18	15	2100	2300	1900	2800	1,40
T-LG(17)-5000	15	20	17	5100	4500	3100	4400	1,43
T-LG(17)-7000	15	20	17	7100	6000	4200	7200	1,41
T-LG(16)-9000	15	19	16	9200	7900	7700	9600	1,42
T-LG(16)-10000	15	19	16	10100	9200	4700	6400	1,60
T-LG(18)-12000	15	21	18	12200	11700	6000	7600	1,64
P-LG(17)-1000	15	20	17	1100	820	1300	760	1,92
P-LG(18)-2000	15	21	18	2100	2500	n. b. ^{c)}	5400	1,11
P-LG(15)-5000	15	18	15	5100	4900	4000	7600	1,23
P-LG(15)-7000	15	18	15	7100	7300	4700	8000	1,30
P-LG(16)-9000	15	19	16	9100	8200	4200	6300	1,91
P-LG(17)-10000	15	18	17	10100	10500	5100	10800	1,60
P-LG(12)-12000	15	15	12	12100	10100	8700	14400	1,24
P-LG(0)-10000	0	0	0	10100	9200	6700	11100	1,21
P-LG(8)-10000	8	10	8	10100	11600	9200	13400	1,13
P-LG(13)-10000	10	16	13	10100	10500	9700	14000	1,27
P-LG(30)-10000	30	35	30	10100	10700	7400	9200	1,41
P-LG(48)-10000	50	53	48	10100	9700	6100	10800	1,36
P-LG(52)-10000	50	57	52	10100	9900	7800	12600	1,21

a) Erläuterung der Abkürzungen, s.o.

b) Der molare Anteil an Glykolateinheiten χ_G wird anhand der ¹H-NMR-Spektren berechnet und in Massenanteile μ_G umgerechnet. Die Bestimmung der Zusammensetzung der Oligomere und die Berechnung von M_n nach ¹H-NMR sind in Kap. 12.2.1. beschrieben.

c) n. b.: nicht bestimmt

E = Ethylenglycol

P = Pentaerythrit

T = 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan

Tab. 1a: Molarer χ_D bzw. Massenanteil μ_D an β -Hydroxyethoxyacetat, zahlenmittlere Molmasse M_n und Polydispersität PD der Oligo[(*rac*-lactat)-co-(β -hydroxyethoxyacetat)]e nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ($^1\text{H-NMR}$), Dampfdruckosmometrie (VPO) und Gelpermeationschromatographie (GPC). Der eingesetzte Massenanteil an β -Hydroxyethoxyacetat ist μ_{D_R} und M_{calc} die aufgrund der Einwaage der Reaktanden gemäß Gl. 4.2 erwartete zahlenmittlere Molmasse. Die Präpolymere werden durch Initiierung mit Pentaerythrit dargestellt.

Oligomer ^{a)}	μ_{D_R}	$\chi_D^{b)}$	$\mu_D^{b)}$	M_{calc}	$M_n^{b)}$ ($^1\text{H-NMR}$)	M_n (VPO)	M_n (GPC)	PD (GPC)
	Mass.-%	mol.-%	Mass.-%	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
P-LD(12)-1000	15	9	12	1100	980	1200	1300	1,58
P-LD(15)-2000	15	11	15	2100	2600	1800	2900	1,39
P-LD(13)-5000	15	10	13	5200	5900	3300	7100	1,32
P-LD(13)-7000	15	10	13	7200	7300	3500	8700	1,32
P-LD(12)-10000	15	9	12	10100	9500	4100	12300	1,37
P-LD(8)-10000	10	6	8	10100	6500	3900	11200	1,26
P-LD(17)-10000	20	12	17	10100	6300	4100	12300	1,37
P-LD(20)-10000	20	15	20	10100	7200	n. b. ^{c)}	n. b. ^{c)}	n. b. ^{c)}
P-LD(25)-10000	30	19	25	10100	6900	4400	10900	1,29
P-LD(45)-10000	50	37	45	10100	10100	3200	11100	1,25
P-LD(65)-10000	70	56	65	10100	10000	2500	9400	1,21

a) s.o.

b) Der molare Anteil an β -Hydroxyethoxyacetateinheiten χ_D wird durch Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren berechnet und in Massenanteile μ_D umgerechnet. Die Bestimmung der Zusammensetzung der Oligomere und die Berechnung von M_n nach $^1\text{H-NMR}$.

c) n. b.: nicht bestimmt

Tab. 2b: Massenanteil μ_{PPG} an Oligo(propylenglykol), zahlenmittlere Molmasse M_n nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ($^1\text{H-NMR}$) bzw. Gelpermeationschromatographie (GPC) und Polydispersität PD der Stem-{oligo(propylenglykol)-block-oligo[(*rac*-lactat)-co-glykolat]}triole und der Makroinitiatoren. M_{calc} ist das Zahlenmittel der Molmasse, das aufgrund der Einwaage der Reaktanden erwartet wird. Die zahlenmittlere Molmasse der Oligo[(*rac*-lactat)-co-glykolat]segmente ist M_{b_LG} und der Anteil an umgesetzten Endgruppen der

Oligo(propylenglykol)triole D_p . Der eingesetzte Massenanteil an Oligo(propylenglykol) im Reaktionsansatz ist μ_{PPG-R} .

Oligomer ^{a)}	μ_{PPG-R}	$\mu_{PPG}^{b)}$	$M_{calc}^{c)}$	$M_n^{b)}$	M_n	PD	$M_{b-LG}^{b)}$	$D_p^{b)}$
	Mass.-%	Mass.-%	$g \cdot mol^{-1}$	$g \cdot mol^{-1}$	$g \cdot mol^{-1}$	(GPC)	$g \cdot mol^{-1}$	%
T-PPG-1000	100	100	1000	930	1200	1,03	-	0
T-PPG-1000- <i>b</i> -LG-2000	50	41	2000	2300	2700	1,09	440	95
T-PPG-1000- <i>b</i> -LG-4000	25	22	4000	4200	6000	2,35	1100	> 99
T-PPG-1000- <i>b</i> -LG-6000	17	14	6000	6500	6600	1,33	1900	> 99
T-PPG-1000- <i>b</i> -LG-9000	11	10	9000	9000	8500	1,34	2700	> 99
T-PPG-3000	100	100	3000	3400	3600	1,07	-	0
T-PPG-3000- <i>b</i> -LG-4000	75	82	4000	4200	6100	1,01	250	95
T-PPG-3000- <i>b</i> -LG-6000	50	54	6000	6500	11400	2,80	1000	98
T-PPG-3000- <i>b</i> -LG-9000	33	38	9000	9100	8700	1,41	1900	92
T-PPG-6000	100	100	6000	5600	7000	1,44	-	0
T-PPG-6000- <i>b</i> -LG-9000	67	60	9000	9300	13400	1,65	1300	86
T-PPG-6000- <i>b</i> -LG-12000	50	48	12000	11700	7600	2,56	2000	76

a) s.o.

b) Die Bestimmung von μ_{PPG} , D_p und M_n (1H -NMR) erfolgt mittels 1H -NMR-Spektroskopie.

c) Den Werten n_I und M_I liegt M_n der Makroinitiatoren nach Herstellerangaben zugrunde.

Netzwerke



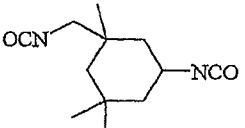
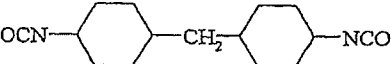
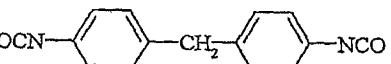
Die Netzwerksynthese erfolgt durch Polyaddition der sternförmigen Makrotriole und -tetrole mit einem aliphatischen Diisocyanat als bifunktionellem Kupplungsreagenz (Typ I). Dabei wird in Lösungen in Dichloromethan gearbeitet. Als Diisocyanat wird in Standardexperimenten z.B. ein Isomerengemisch aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat (TMDI) eingesetzt. Durch die Verwendung des Isomerengemischs soll eine mögliche Kristallisation von Diurethansegmenten verhindert werden. Geeignet sind auch andere Diisocyanate.

Alternativ können Mischungen aus verschiedenen Präpolymeren mit einem Diisocyanat umgesetzt werden, z.B. Oligo(rac-lactat)-co(glycolat)tetrol mit Oligo(propylenglykol)triol und TMDI (Typ II).

Für Netzwerke des Typs III wird eine andere Synthesestrategie angewandt. Hierbei wird eine Mischung aus einem Tetrol, einem Oligo(propylenglycol)dimethacrylat und TMDI hergestellt. Zuerst reagieren das Tetrol und das TMDI miteinander zu einem ersten Netzwerk (Prä-IPN). Anschließend wird die radikalische Vernetzung des Dimethacrylats durch UV-Bestrahlung initiiert, wodurch ein zweites Netzwerk entsteht (sequentielles IPN). Durch den Einsatz von Prä-IPNs kann die permanente Form der Formgedächtnismaterialien relativ einfach und schnell durch UV-Bestrahlung an spezielle Anforderungen und Geometrien angepasst werden (Figur F).

Eine andere Synthesestrategie besteht darin, dass ein Polyurethan-Netzwerk des Typs I in einem Acrylat aufgequollen wird und anschließend eine radikalische Polymerisation mittels UV-Licht ausgelöst wird. Geeignet sind Ethyl-, Butyl-, Hexyl- oder (2-Hydroxyethyl)acrylat. Hierdurch erhält man IPN des Typs IV. Unabhängig vom eingesetzten Acrylat werden meistens zwei Glasübergänge beobachtet. Mit dem Einsatz von 2-(Hydroxyethyl)acrylat ist es möglich, die Hydrophilie des Materials einzustellen (Figur G). Die Bandbreite medizinischer Anwendungen der vorgestellten Materialien wird durch diese Möglichkeit erweitert.

Tab. 2: Gelgehalt G und Quellungsgrad Q in Chloroform sowie Glasübergangstemperatur T_g nach DSC (2. Aufheizvorgang) von Netzwerken aus P-LG(17)-1000 bzw. P-LG(17)-10000 mit verschiedenen Diisocyanaten bzw. Isomerengemischen von Diisocyanaten (Typ I).

Diisocyanat	Isomere	M_n (Präpolymer) nach $^1\text{H-NMR}$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	G Mass.-%	Q Vol.-%	T_g $^{\circ}\text{C}$
	-	820	100	n. b. ^{d)}	59
		10500	96 ± 1	490 ± 0	54
	\oplus	820	n. b. ^{d)}	160 ± 40	66
a)		10500	98 ± 2	690 ± 70	53
	\oplus	820	100	n. b. ^{d)}	72
b)		10500	98	470 ± 10	57
	\oplus	820	99	n. b. ^{d)}	75
c)		10500	98	460 ± 10	57
	-	820	97 ± 1	n. b. ^{d)}	80
13		10500	100	480	57

a) Isomerengemisch aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat, b) *cis/trans*-Gemisch des Isophorondiisocyanats, c) *cis/trans*-Gemisch des 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)s, d) n. b.: nicht bestimmt. Netzwerke aus P-LG(17)-1000 werden bei Quellung in Chloroform zerstört, daher ist eine Bestimmung von G und Q nur eingeschränkt möglich.

Tab. 2a: Gelgehalt G und theoretische zahlenmittlere Molmasse $M_{c-ideal}$ der Segmente von Netzwerken aus Oligo[(*rac*-lactat)-*co*-(β -hydroxyethoxyacetat)]tetrolen und TMDI (Typ I). Die Werte für $M_{c-ideal}$ werden mit der zahlenmittleren Molmasse der Oligomere nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie berechnet. Die zahlenmittlere Molmasse der freien elastischen Ketten $M_{c-affin}$ bzw. $M_{c-Phantom}$ wird anhand der Quellungsgrade Q in Chloroform auf Basis des affinen bzw. des Phantomnetzwerkmodells bestimmt.

Netzwerk ^{a)}	G	Q	$M_{c-ideal}$	$M_{c-affin}$ ^{b)}	$M_{c-Phantom}$ ^{b)}
	Mass.-%	Vol.-%	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
N-P-LD(12)-1000	100 ^{c)}	n. b. ^{d)}	700	n. b. ^{d)}	n. b. ^{d)}
N-P-LD(15)-3000	100	310	1500	1700	1100
N-P-LD(13)-5000	100	590	3200	7200	4200
N-P-LD(13)-7000	100	500 ± 10	3900	5000 ± 200	3000 ± 100
N-P-LD(12)-10000	92 ± 1	860 ± 50	5000	15400 ± 1600	8700 ± 1000
N-P-LD(8)-10000	98 ± 0	610	3400	7600	4500
N-P-LD(17)-10000	93 ± 1	820 ± 10	3400	14000 ± 300	8000 ± 200
N-P-LD(20)-10000	97 ± 1	560	3700	6400	3800
N-P-LD(25)-10000	91 ± 2	690 ± 30	3800	9900 ± 900	5700 ± 500
N-P-LD(45)-10000	93 ± 1	760 ± 30	5300	12000 ± 1000	6900 ± 500
N-P-LD(65)-10000	90	870 ± 80	5200	15800 ± 2900	8900 ± 1600

a) s.o.

b) Der Löslichkeitsparameter δ_p wird nur unwesentlich durch den Gehalt an β -Hydroxyethoxyacetat beeinflusst. Für PPDO wird gemäß der Gruppenbeitragsmethode mit molaren Anziehungskonstanten nach *Small* ein Wert von $19,0 \text{ MPa}^{0,5}$ ermittelt, der dem Wert für PDLLA entspricht. Alle Berechnungen erfolgen daher mit einem Wert für den Wechselwirkungsparameter χ von 0,34. Die Dichte der amorphen Netzwerke ρ_p wird stets gleich $1,215 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ gesetzt.

c) Die Bestimmung von G erfolgt durch Extraktion mit einem Gemisch aus Diethylether und Chloroform in einem Volumenverhältnis von etwa 1 : 1.

d) n. b.: nicht bestimmt. Netzwerke werden bei Quellung in Chloroform zerstört.

Tab. 3b: Gelgehalt G und massenbezogener Quellungsgrad S in Chloroform von Netzwerken aus Stern-{oligo(propylenglykol)-*block*-oligo[(*rac*-lactat)-co-glykolat]}triolen und TMDI (Typ I).

Netzwerk ^{a)}	G	S
	Mass.-%	Mass.-%
N-T-PPG-1000	97 ± 2	n. b. ^{b)}
N-T-PPG-1000- <i>b</i> -LG-2000	97 ± 2	350 ± 10
N-T-PPG-1000- <i>b</i> -LG-4000	93 ± 4	870 ± 60
N-T-PPG-1000- <i>b</i> -LG-6000	94 ± 0	960 ± 10
N-T-PPG-1000- <i>b</i> -LG-9000	90 ± 1	1390 ± 130
N-T-PPG-3000	98 ± 1	700 ± 10
N-T-PPG-3000- <i>b</i> -LG-4000	94 ± 1	1330 ± 400
N-T-PPG-3000- <i>b</i> -LG-6000	73	3670
N-T-PPG-3000- <i>b</i> -LG-9000	58	3650 ± 780

a) s.o.

b) n. b.: nicht bestimmt, wird bei Quellen in Chloroform zerstört

Tab. 2c: Gelgehalt G und massenbezogener Quellungsgrad S in Chloroform, Massenanteil $\mu_{\text{PPG-R}}$ an Oligo(propylenglykol) im Reaktionsansatz und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelter Massenanteil μ_{PPG} in Netzwerken aus P-LG(17)-10000, Oligo(propylenglykol)triolen variierender Molmasse und TMDI (Typ II).

Netzwerk ^{a)}	$\mu_{\text{PPG-R}}$	μ_{PPG} ^{b)}	G	S
	Mass.-%	Mass.-%	Mass.-%	Mass.-%
N-P-LG(17)-10000	-	-	98 ± 2	830 ± 80
N-T-PPG(10)-1000-LG	10	n. b. ^{c)}	98 ± 8	680 ± 70
N-T-PPG(20)-1000-LG	20	10	91 ± 1	740 ± 20
N-T-PPG(30)-1000-LG	30	28	94 ± 1	720 ± 30
N-T-PPG(50)-1000-LG	50	39	94 ± 7	830 ± 130
N-T-PPG(70)-1000-LG	70	68	79 ± 3	1750 ± 70
N-T-PPG-1000	100	n. b. ^{c)}	97 ± 2	n. b. ^{c)}
N-T-PPG(10)-3000-LG	10	n. b. ^{c)}	96 ± 8	810 ± 40
N-T-PPG(20)-3000-LG	20	16	92 ± 1	770 ± 40

N-T-PPG(30)-3000-LG	30	28	92 ± 10	970 ± 20
N-T-PPG(50)-3000-LG	50	57	90 ± 12	1340 ± 90
N-T-PPG(70)-3000-LG	70	n. b. ^{c)}	67	2640
N-T-PPG-3000	100	n. b. ^{c)}	98 ± 1	700 ± 10

a) s.o.

b) Bestimmt mittels ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen nach Umsetzung der erhaltenen Netzwerke mit deuterierter Trifluoressigsäure).

c) n. b.: nicht bestimmt

Tab. 2d: Massenbezogener Quellungsgrad S in Chloroform und Massenanteil $\mu_{\text{PPG-R}}$ an Oligo(propylenglykol) im Reaktionsansatz von interpenetrierenden Polymernetzwerken aus P-LG(17)-10000, TMDI und M-PPG-560. Zum Vergleich wird zudem der massenbezogene Quellungsgrad des Netzwerks N-P-LG(17)-10000 gezeigt (Typ III).

IPN ^{a)}	$\mu_{\text{PPG-R}}$	S ^{b)}
	Mass.-%	Mass.-%
N-P-LG(17)-10000	0	830 ± 80
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(10)	10	690 ± 190
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(20)	20	630 ± 30
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(30)	30	640 ± 40
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(50)	50	540 ± 20

a) s.o.

b) IPNs brechen während der Quellung.

Tab. 2e: Mechanische Eigenschaften von Netzwerksystemen bei 25 °C, die durch Kupplung von Oligo[(*rac*-lactat)-co-glykolat]tetrolen mit TMDI und Oligo(propylenglykol)dimethacrylaten vor und nach erfolgter UV-Bestrahlung erhalten werden. E ist der E-Modul, σ_s die Streckspannung, ε_s die Streckgrenze, σ_b die Bruchspannung und ε_b die Bruchdehnung.

Netzwerk ^{a)}	E	σ_s	ε_s	σ_b	ε_b
	MPa	MPa	%	MPa	%
N-P-LG(17)-10000	340 ± 60	40,0 ± 5,0	8 ± 3	36,2 ± 5,9	250 ± 210
N-LG- <i>ip</i> -M-PPG(10)	115 ± 40	17,1 ± 3,2	24 ± 8	15,1 ± 3,2	370 ± 115
N-LG- <i>ip</i> -M-PPG(20)	20 ± 3	-	-	11,5 ± 3,4	660 ± 200
N-LG- <i>ip</i> -M-PPG(30)	15 ± 10	-	-	8,4 ± 1,3	635 ± 115
N-LG- <i>ip</i> -M-PPG(50)	1,5 ± 0,3	-	-	2,2 ± 0,2	500 ± 125
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(10)	350 ± 10	35,4 ± 1,7	13 ± 3	27,5 ± 3,2	260 ± 110
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(20)	415 ± 90	39,3 ± 1,3	10 ± 2	36,2 ± 2,9	230 ± 20
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(30)	270 ± 80	32,4 ± 3,5	17 ± 2	33,3 ± 6,8	225 ± 45
N-LG- <i>ip</i> -N-M-PPG(50)	150 ± 30	23,2 ± 4,6	24 ± 3	28,1 ± 3,5	105 ± 20
N-M-PPG-560	22 ± 7	-	-	3,1 ± 1,0	15 ± 5

a) s.o.

Tab 3: Glasübergangstemperaturen T_{g1} und T_{g2} (DSC, 2. Aufheizvorgang bei einer Heizrate von $30 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) und Änderungen der isobaren Wärmekapazität ΔC_{p1} und ΔC_{p2} an den Glasübergängen von IPNs, die durch Quellung des Netzwerks N-P-LG(17)-10000 in Acrylatlösungen und anschließende Bestrahlung dargestellt werden (Typ IV). Zum Vergleich sind die thermischen Eigenschaften der Netzwerke N-EA, N-BA und N-HEA aufgeführt.

Netzwerk ^{a)}	T_{g1}	ΔC_{p1}	T_{g2}	ΔC_{p2}
	°C	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	°C	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
N-P-LG(17)-10000	^{b)}	^{b)}	61	0,50
N-LG- <i>ip</i> -N-EA(15)	^{b)}	^{b)}	56	0,34
N-LG- <i>ip</i> -N-EA(19)	^{b)}	^{b)}	56	0,39
N-LG- <i>ip</i> -N-EA(38)	0	0,02	56	0,16
N-LG- <i>ip</i> -N-EA(55)	1	0,12	45	0,04
N-EA	-7	0,40	^{b)}	^{b)}
N-LG- <i>ip</i> -N-BA(8)	^{b)}	^{b)}	62	0,39
N-LG- <i>ip</i> -N-BA(14)	^{b)}	^{b)}	58	0,35
N-LG- <i>ip</i> -N-BA(19)	^{b)}	^{b)}	57	0,37
N-LG- <i>ip</i> -N-BA(36)	-43	0,08	57	0,21
N-LG- <i>ip3</i> -N-BA(81)	-36	0,49	57	0,07
N-BA	-38	0,61	^{b)}	^{b)}
N-LG- <i>ip</i> -N-HEA(30)	-4	0,10	51	0,31
N-LG- <i>ip</i> -N-HEA(50)	-2	0,06	51	0,15
N-LG- <i>ip</i> -N-HEA(59)	2	0,11	51	0,13
N-LG- <i>ip</i> -N-HEA(61)	9	0,04	53	0,09
N-HEA	-1	0,31	^{b)}	^{b)}

a) s.o.

Bei dem Netzwerksystem N-LG-*ip2*-N-BA(56) wird kein thermischer Übergang detektiert.

b) Es wird kein zweiter Glasübergang detektiert.

Form-Gedächtnis Eigenschaften

Tab. 4: Dehnungsfixierungs- $R_f(N)$, Dehnungsrückstellungsverhältnis $R_r(N)$ und E-Modul $E(N)$ (70 °C) im Zyklus N von Netzwerken aus Oligo[(*rac*-lactat)-co-glykolat]triolen bzw. -tetrolen mit konstantem Glykolatgehalt und TMDI bei der angefahrenen Dehnung ϵ_m im lagegeregelten, zyklischen thermomechanischen Experiment unter Standardbedingung.

Netzwerk ^{a)}	ϵ_m	$R_f(1)$	$R_r(1)$	$R_f(2-5)$	$R_r(2-5)$	$E(1)$	$E(2-5)$
	%	%	%	%	%	MPa	MPa
N-T-LG(17)-5000	50 ^{b)}	91,3	98,5	94,6 ± 2,7	98,6 ± 0,9	2,04	1,68 ± 0,25
N-T-LG(17)-7000	100	94,3	> 99	94,3 ± 0,1	99,3 ± 0,4	1,00	0,71 ± 0,13
N-T-LG(16)-9000	100	95,5	> 99	91,2 ± 0,3	98,8 ± 0,5	0,89	0,69 ± 0,02
N-T-LG(18)-12000	100	91,8	97,3	91,7 ± 0,1	96,9 ± 0,4	0,70	0,35 ± 0,10
N-P-LG(15)-5000	50 ^{b)}	90,3	> 99	91,1 ± 2,4	96,4 ± 1,3	1,68	1,75 ± 0,12
N-P-LG(15)-7000	100	92,0	> 99	92,3 ± 0,1	> 99	1,63	1,60 ± 0,03
N-P-LG(16)-9000	100	95,8	> 99	96,8 ± 2,1	98,6 ± 1,6	0,53	0,52 ± 0,01
N-P-LG(17)-10000	100	96,5	92,6	95,0 ± 0,0	90,1 ± 0,9	2,03	1,70 ± 0,12
N-P-LG(12)-12000	100	92,8	94,8	94,6 ± 2,7	90,9 ± 3,5	1,18	0,78 ± 0,11

a) s.o.

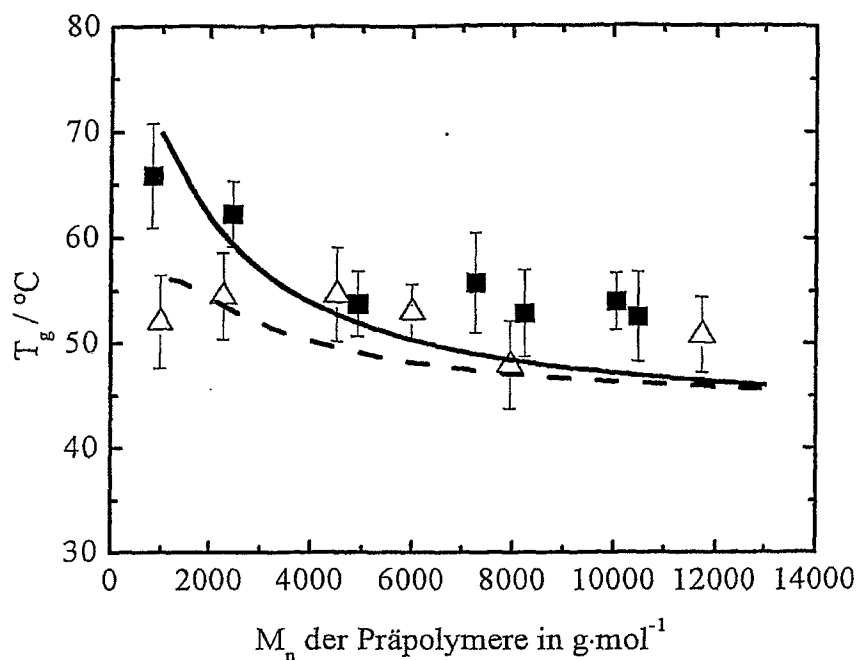
b) Die Proben brechen bei einem Wert für ϵ_m von 100%.

Die erfindungsgemäßen Beispiele demonstrieren, dass die Netzwerke der Erfindung Form-Gedächtnis-Materialien sind, die gezielt hergestellt werden können, wobei eine gute Kontrolle der Eigenschaften der Netzwerke möglich ist. Bevorzugte Netzwerke sind amorph und bioabbaubar und/oder phasensegregiert.

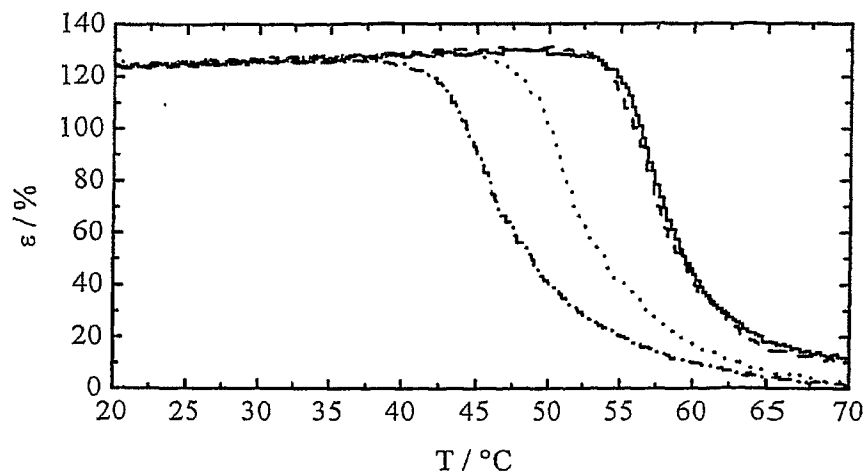
Patentansprüche

1. Polymeres Netzwerk, erhältlich durch Umsetzung von hydroxytelechelischen Präpolymeren, wobei die Präpolymere Polyester- und/oder Polyethersegmente umfassen, mit Diisocyanat.
2. Polymeres Netzwerk nach Anspruch 1, wobei die Präpolymere Einheiten aufweisen, abgeleitet von Milchsäure, Caprolacton, Dioxanon, Glycolsäure, Ethylenglycol und/oder Propylenglycol.
3. Polymeres Netzwerk nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Präpolymere ein Zahlenmittel des Molgewichts von 1000 bis 15000 g/mol aufweisen.
4. Polymeres Netzwerk nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend ein zweites Netzwerk, das mit dem polymeren Netzwerk nicht kovalent verbunden ist sondern dieses nur durchdringt (IPN), wobei das zweite Netzwerk ein Netzwerk ist, abgeleitet von Acrylatmonomeren oder Polypropylenglycolmakromonomeren.
5. Polymeres Netzwerk nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Präpolymer Einheiten umfasst abgeleitet von Milchsäure und Glycolsäure, Milchsäure und Caprolacton, Milchsäure und Dioxanon oder Milchsäure und Propylenglycol.
6. Polymeres Netzwerk nach Anspruch 5, wobei das Präpolymer Einheiten umfasst, abgeleitet von Milchsäure und Propylenglycol und wobei diese Einheiten in blockartiger Verteilung vorliegen.
7. Polymeres Netzwerk nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Präpolymer eine Zentraleinheit aufweist, abgeleitet von einer tri- oder tetrafunktionellen Verbindung.
8. Polymeres Netzwerk nach Anspruch 7, wobei die tri- oder tetrafunktionelle Verbindung 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan oder Pentaerythritol ist.
9. Polymeres Netzwerk nach einem der vorstehenden Ansprüche, erhältlich durch Umsetzung von zwei oder drei unterschiedlichen Präpolymeren.
10. Verfahren zur Herstellung eines polymeren Netzwerks nach einem der Ansprüche 1 bis 9, umfassend die Umsetzung von hydroxytelechelischen Präpolymeren, wobei die Präpolymere Polyester- und/oder Polyethersegmente umfassen, mit Diisocyanat.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Präpolymere Einheiten aufweisen, abgeleitet von Milchsäure, Caprolacton, Dioxanon, Glycolsäure, Ethylenglycol und/oder Propylenglycol.

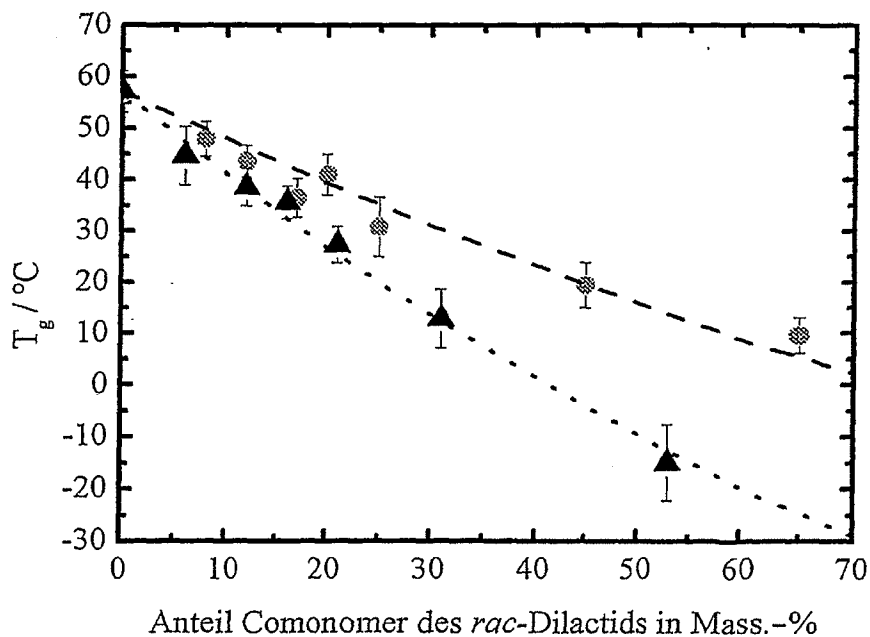
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei die Präpolymere ein Zahlenmittel des Molgewichts von 1000 bis 15000 g/mol aufweisen.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 12, umfassend eine weitere Stufe der Herstellung eines zweiten Netzwerks, das mit dem polymeren Netzwerk nicht kovalent verbunden ist sondern dieses nur durchdringt (IPN), wobei das zweite Netzwerk ein Netzwerk ist, erhalten durch die Polymerisation von Acrylatmonomeren oder Polypropylenglycolmakromonomeren.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 13, wobei das Präpolymer Einheiten umfasst abgeleitet von Milchsäure und Glycolsäure, Milchsäure und Caprolacton, Milchsäure und Dioxanon oder Milchsäure und Propylenglycol.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Präpolymer Einheiten umfasst, abgeleitet von Milchsäure und Propylenglycol und wobei diese Einheiten in blockartiger Verteilung vorliegen.
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 15, wobei das Präpolymer eine Zentraleinheit aufweist, abgeleitet von einer tri- oder tetrafunktionellen Verbindung.
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die tri- oder tetrafunktionelle Verbindung 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan oder Pentaerythritol ist.
18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 17, umfassend die Umsetzung von zwei oder drei unterschiedlichen Präpolymeren.



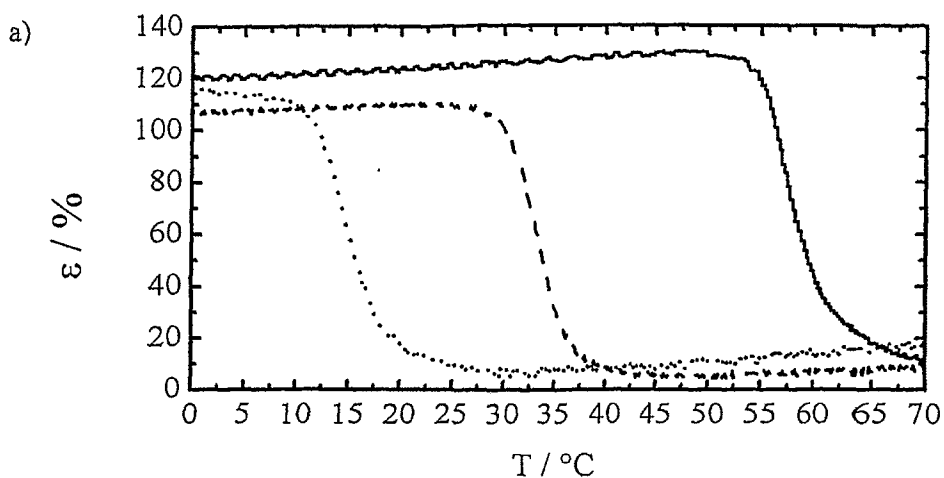
Figur A: Glasübergangstemperatur T_g (DSC, 2. Aufheizvorgang) der Netzwerke aus Oligo[(*rac*-lactat)-*co*-glykolat]triolen (▲) bzw. -tetrolen (■) gekuppelt mit TMDI (Typ I) in Abhängigkeit von M_n der Oligomere mit konstantem Anteil an Glykolat. Zudem sind die gemäß Gl. 4.14 berechneten Werte für T_g in Abhängigkeit von M_n der Makrotrirole (---) und -tetrole (-) dargestellt. Die Werte für T_g^∞ und K_0 (Tab. 4.4) und für ρ_x gemäß Gl. 4.15 mit M_n der Präpolymere nach ¹H-NMR werden zugrunde gelegt. Die Bestimmung von K_x erfolgt durch eine Regressionsanalyse der experimentellen Werte. Die Balken geben die Breite des Temperaturintervalls am Glasübergang an.



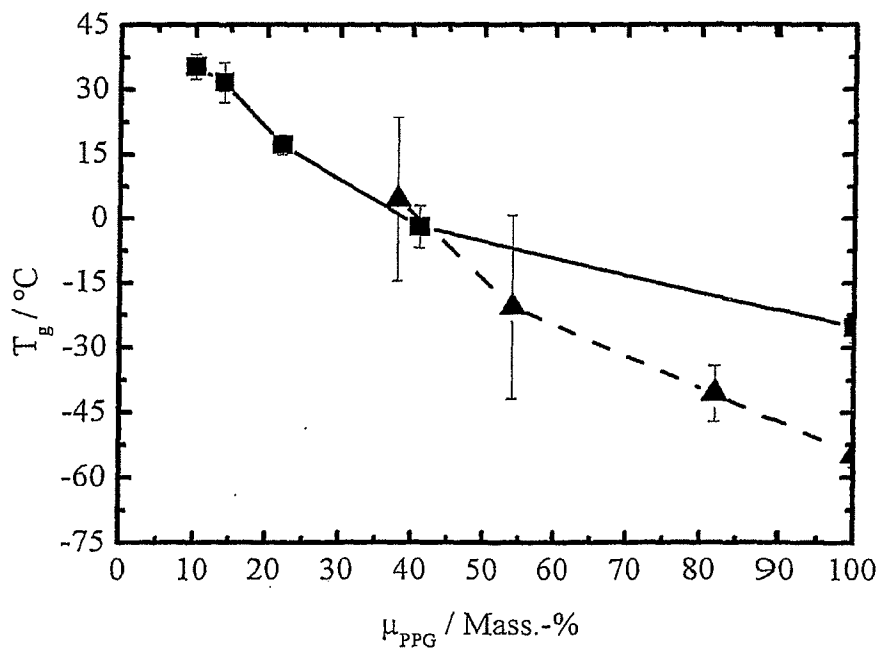
Figur B: a) Verlauf der Dehnung ε von Netzwerken aus Makrotetrolen mit variierendem Glykolatgehalt (Typ I) im Aufheizprozess der lagegeregelten, zyklischen thermomechanischen Zug-Dehnungsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur T . (—) N-P-LG(0)-10000, (---) N-P-LG(17)-10000, (...) N-P-LG(30)-10000, (-.-) N-P-LG(52)-10000.



Figur C: Glasübergangstemperatur T_g der Netzwerke aus Makrotetrolen und TMDI (Typ I) nach DSC (2. Aufheizvorgang) in Abhängigkeit vom Massenanteil an β -Hydroxyethoxyacetat (○) bzw. ε -Hydroxycaproat (▲) der Präpolymere ($M_{\text{calc}} = 10100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und berechnete Werte für T_g in Abhängigkeit vom Comonomerverhältnis (... bzw. ---) gemäß einer nicht linearen Regressionsanalyse nach Gl. 4.9. Die Balken geben die Breite des Temperaturintervalls des Glasübergangs an.

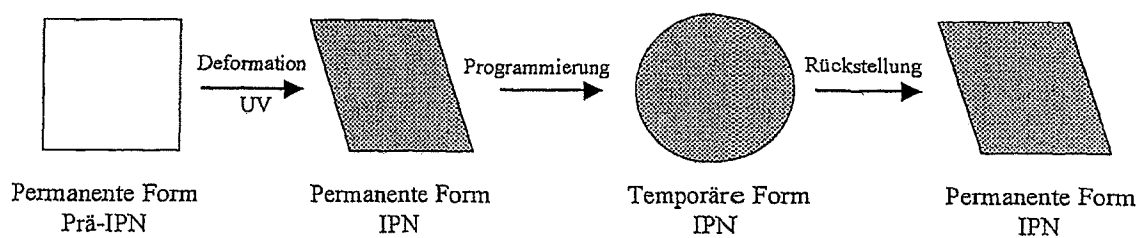


Figur D: a) Dehnung ε in Abhängigkeit von der Temperatur T der Netzwerke aus Makrotetrolen mit variierendem ε -Hydroxycaproatgehalt ($M_{\text{calc}} = 10100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und TMDI (typ I) im Rückstellungsprozess der spannungsgeregelten, zyklischen thermomechanischen Zug-Dehnungsexperimente.
(-) N-P-LG(0)-10000, (---) N-P-LC(16)-10000, (...) N-P-LC(31)-10000.

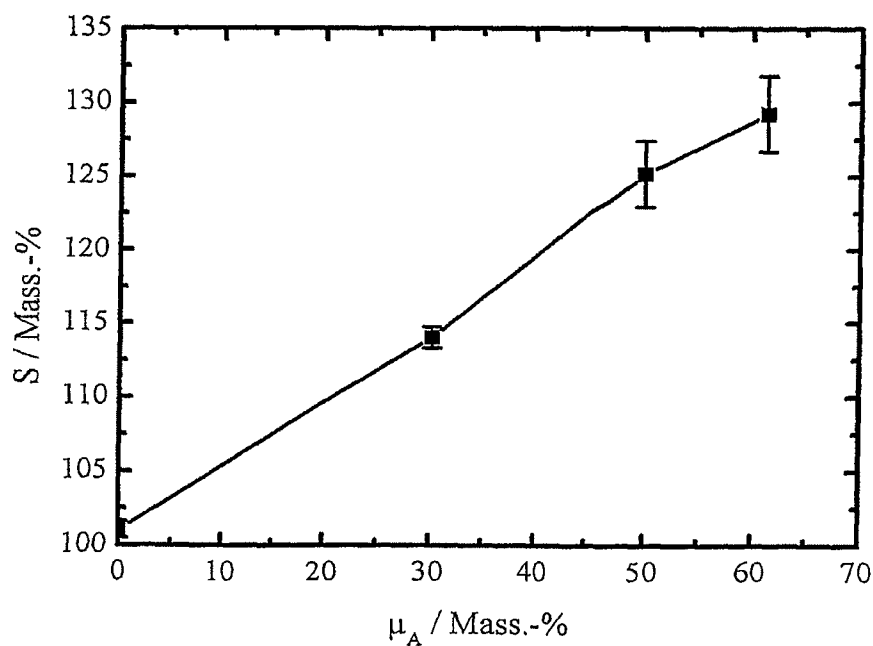


Figur E: Glasübergangstemperatur T_g (DSC, 2. Aufheizvorgang) von Netzwerken aus Stern-{oligo(propylenglykol)-block-oligo[(*rac*-lactat)-*co*-glykolat]}triolen und TMDI (Typ I) in Abhängigkeit vom Massenanteil an Oligo(propylenglykol) μ_{PPG} der Präpolymere nach ^1H -NMR-Spektroskopie. Die Balken geben die Breite des

Temperaturintervalls des Glasübergangs an. Makroinitiator: -■- T-PPG-1000 bzw. -▲- T-PPG-3000.



Figur F: Schematische Darstellung der Fixierung eines Prä-IPNs in der permanenten Form für das resultierende IPN (Typ III) und des Formgedächtniseffekts des IPNs.



Figur G: Massenbezogener Quellungsgrad S in Wasser von IPNs, die durch Quellung des Netzwerks N-P-LG(17)-10000 in Hydroxyethylacrylatlösung und anschließende UV-Bestrahlung erhalten werden (Typ IV) in Abhängigkeit vom Massenanteil μ_A der Poly(acrylat)komponente im IPN.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/42 C08G18/48 C08G18/73 C08G18/40 C08F283/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>STOREY R F ET AL: "HYDROLYZABLE POLY(ESTER-URETHANE)NETWORKS FROM L-LYSINE DIISOCYANATA AND D,L-LACTIDE/EPSILON-CAPROLACTONE HOMO- AND COPOLYESTER TRIOLS"</p> <p>JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, JOHN WILEY AND SONS. NEW YORK, US, vol. 32, no. 12, 1 September 1994 (1994-09-01), pages 2345-2363, XP000458082</p> <p>ISSN: 0360-6376</p> <p>the whole document</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	<p>1-3,5,7, 10-12, 14,16</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 2004

Date of mailing of the international search report

29/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009180

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BRUIN P ET AL: "BIODEGRADABLE LYSINE DIISOCYANATE-BASED POLY(GLYCOLIDE-CO-E-CAPROLACT ONE)- URETHANE NETWORK IN ARTIFICIAL SKIN" BIOMATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS BV., BARKING, GB, vol. 11, no. 4, 1 May 1990 (1990-05-01), pages 291-295, XP000128983 ISSN: 0142-9612 the whole document	1-3,7, 10-12,16
X	EP 1 027 086 B (ARTIMPLANT AB) 17 April 2002 (2002-04-17) page 3, paragraph 19 - page 4, paragraph 25 example 2	1,7,10, 16
A	US 5 328 957 A (SORATHIA USMAN A ET AL) 12 July 1994 (1994-07-12) column 3, line 22 - column 4, line 31 examples 2,3	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009180

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1027086	B	16-08-2000	SE 510868 C2 05-07-1999
		AT 216271 T 15-05-2002	
		AU 740604 B2 08-11-2001	
		AU 9564398 A 24-05-1999	
		BR 9812774 A 10-10-2000	
		CA 2308190 A1 14-05-1999	
		DE 69804989 D1 23-05-2002	
		DE 69804989 T2 21-11-2002	
		DK 1027086 T3 12-08-2002	
		EE 200000760 A 15-04-2002	
		EP 1027086 A1 16-08-2000	
		HK 1030168 A1 04-10-2002	
		HR 20000242 A1 28-02-2001	
		HU 0004017 A2 28-03-2001	
		JP 2001521788 T 13-11-2001	
		NO 20002292 A 23-06-2000	
		NZ 504190 A 27-09-2002	
		PL 343839 A1 10-09-2001	
		SI 1027086 T1 31-08-2002	
		SK 6532000 A3 12-09-2000	
		US 6436136 B1 20-08-2002	
		ES 2175795 T3 16-11-2002	
		PT 1027086 T 30-09-2002	
		SE 9704003 A 04-05-1999	
		WO 9922780 A1 14-05-1999	
		TR 200001223 T2 21-01-2002	
		TW 501933 B 11-09-2002	
		ZA 9809694 A 29-04-1999	
US 5328957	A	12-07-1994	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intel ales Aktenzeichen
PCT/EP2004/009180

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/42 C08G18/48 C08G18/73 C08G18/40 C08F283/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>STOREY R F ET AL: "HYDROLYZABLE POLY(ESTER-URETHANE)NETWORKS FROM L-LYSINE DIISOCYANATA AND D,L-LACTIDE/EPSILON-CAPROLACTONE HOMO- AND COPOLYESTER TRIOLS" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, JOHN WILEY AND SONS. NEW YORK, US, Bd. 32, Nr. 12, 1. September 1994 (1994-09-01), Seiten 2345-2363, XP000458082 ISSN: 0360-6376 das ganze Dokument</p> <p>----- -/--</p>	<p>1-3,5,7, 10-12, 14,16</p>



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

17. Dezember 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

29/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009180

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>BRUIN P ET AL: "BIODEGRADABLE LYSINE DIISOCYANATE-BASED POLY(GLYCOLIDE-CO-E-CAPROLACT ONE)-URETHANE NETWORK IN ARTIFICIAL SKIN" BIOMATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS BV., BARKING, GB, Bd. 11, Nr. 4, 1. Mai 1990 (1990-05-01), Seiten 291-295, XP000128983 ISSN: 0142-9612 das ganze Dokument</p>	<p>1-3,7, 10-12,16</p>
X	<p>EP 1 027 086 B (ARTIMPLANT AB) 17. April 2002 (2002-04-17) Seite 3, Absatz 19 - Seite 4, Absatz 25 Beispiel 2</p>	<p>1,7,10, 16</p>
A	<p>US 5 328 957 A (SORATHIA USMAN A ET AL) 12. Juli 1994 (1994-07-12) Spalte 3, Zeile 22 - Spalte 4, Zeile 31 Beispiele 2,3</p>	<p>1-18</p>